

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01219448  
ION SELECTIVE ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE

PUB. NO.: 58-156848 [JP 58156848 A]  
PUBLISHED: September 17, 1983 (19830917)  
INVENTOR(s): KITAJIMA MASAO  
SESHIMOTO OSAMU  
MIZUTANI SHIGEMITSU  
APPLICANT(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD [000520] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 57-040398 [JP 8240398]  
FILED: March 15, 1982 (19820315)  
INTL CLASS: [3] G01N-027/30  
JAPIO CLASS: 46.2 (INSTRUMENTATION -- Testing)  
JAPIO KEYWORD: R042 (CHEMISTRY -- Hydrophilic Plastics); R125 (CHEMISTRY --  
Polycarbonate Resins)  
JOURNAL: Section: P, Section No. 242, Vol. 07, No. 278, Pg. 158,  
December 10, 1983 (19831210)

ABSTRACT

PURPOSE: To ensure insulation between conductive layers, and to obtain exact potential response, by forming a conductive layer on an insulating support, forming a groove through the conductive layer to the inside of the support, and laminating an ion-selective layer on the groove and the conductive layer.

CONSTITUTION: A silver layer 111 is vapor deposited on an insulating support 19 made of polyester, or the like, and a groove 110 having thickness of  $\geq 10$  times that of the layer 111 and  $\geq 1\mu\text{m}$  width is formed on the almost middle part of the support 19 with a cutter. The layer 111 is coated with a liquid mask agent so as to cover both ends of the layer 111 in the longitudinal direction, after drying, the disclosed layer 111 is oxidized and chlorinated by using  $\text{K}(\text{sub } 2)\text{Cr}(\text{sub } 2)\text{O}(\text{sub } 7)$  and  $\text{HCl}$  solution to form an  $\text{AgCl}$  layer 121. After the mask agent is removed by washing with water, the groove 110 and the layer 121 are coated with a solution containing a substance corresponding to an objective ion, such as  $\text{K}(\text{sup } +)$ ,  $\text{Na}(\text{sup } +)$ ,  $\text{Ca}(\text{sup } 2+)$ ,  $\text{Cl}(\text{sup } -)$ ,  $\text{HCO}(\text{sub } 3-)$ , or  $\text{CO}(\text{sub } 32-)$ , together with a binder, and dried to form an ion-selective layer 14, thus the electrodes on both sides of the groove is perfectly insulated with the groove 110 and exact potential response can be obtained.

Japanese Unexamined Patent Publication #58(1983)-  
156848

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開  
⑯ 公開特許公報 (A) 昭58-156848

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 01 N 27/30

識別記号

府内整理番号  
7363-2G

⑯ 公開 昭和58年(1983)9月17日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 20 頁)

⑯ イオン選択電極及びその製造法

朝霞市泉水三丁目11番46号富士  
写真フィルム株式会社内

⑯ 特 願 昭57-40398

⑯ 発明者 水谷重光

⑯ 出 願 昭57(1982)3月15日

南足柄市中沼210番地富士写真  
フィルム株式会社内

⑯ 発明者 北島昌夫

⑯ 出願人 富士写真フィルム株式会社

朝霞市泉水三丁目11番46号富士  
写真フィルム株式会社内

南足柄市中沼210番地

⑯ 発明者 濱志本修

⑯ 代理人 弁理士 砂川五郎 外1名

明細書

1. 発明の名称

イオン選択電極及びその製造法

に導電性層に用いられた導電性金属の水不溶性塗の層が設けられている特許請求の範囲(4)  
に記載のイオン選択電極。

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体の上に導電性層およびイオン選択層を順次重層してなるイオン選択電極において、該導電性層が少くとも一つの層を有しており、その層の表面が該イオン選択層で被覆されていることを特徴とするイオン選択電極。

(6) 上記構によつてへだてられた導電性層の双方が、上記の定電位を示す面積を確保している特許請求の範囲(1)に記載のイオン選択電極。

(2) 上記構が、導電性層の厚さの10倍以上の深さをもつてゐる特許請求の範囲(1)に記載のイオン選択電極。

(7) 支持体の上に、導電性層およびイオン選択層を順次重層してイオン選択電極を製造する方法において、導電性層を重層した後、イオン選択層を重層するに先立つて、少くとも一つの層を形成することを特徴とするイオン選択電極の製造法。

(3) 上記構が、少くとも1μの幅をもつてゐる特許請求の範囲(1)に記載のイオン選択電極。

(8) 上記構が支持体の厚さの少くとも10倍の深さをもつてゐる特許請求の範囲(7)に記載の製造法。

(4) 上記導電性層が、導電性金属の層及び導電性金属酸化物の層から選ばれる特許請求の範囲(1)に記載のイオン選択電極。

(9) 上記構が、導電性層の上に形成され、その構によつて相互にへだてられた少くとも一万の導電性層は、液体試料がイオン選択層と接觸したときに定電位を示す面積を確保している特許請求の範囲(8)に記載の製造法。

(5) 上記導電性層と、上記イオン選択層との間

(1) 上記層が、導電性層の上に更に水不溶性金属塩層を設けた様に形成される特許請求の範囲(7)に記載の製造法。

(2) 導電性層が、銀の層であり、水不溶性塩層がハロゲン化銀からなる特許請求の範囲(10)に記載の製造法。

(3) ハロゲン化銀の層が、銀層を疎化・ハロゲン化することにより形成される特許請求の範囲(11)に記載の製造法。

(4) 上記導電性層の上に更に電解質層を設けた後、上記層を形成する特許請求の範囲(7)に記載の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、イオン濃度又はイオン活量測定用電極に関する。特に本発明は、水性液、血漿、血液などの体液中のイオン濃度をボテンシオメトリカルに測定するための、イオン選択性及びその改良された製造法に関する。

本発明はさらにイオン活量測定器具に関する。一般に生体液中の  $K^{+}$ 、 $Na^{+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、

- 3 -

腐したドライタイプのものである。この電極フィルム2個を一对一にし、ブリッジで連結し、電位差計につないだ後、試料液と標準液とをこの一对の電極フィルム上にそれぞれ点滴し、電位差を測定する事によって試料液中のイオンの濃度を知る事が出来る。

ドライタイプのイオン選択性電極は、最上層のイオン選択性膜の種類を変えることによつて、元々特定イオンの測定が出来るもので、従つて、 $K^{+}$ 測定用、 $Na^{+}$ 測定用、 $Ca^{2+}$ 測定用、 $HCO_3^-$ 測定用、 $C_6H_5COO^-$ 測定用の如く多くの種類がある。

イオン活量の測定に当つて、最も重要なことは、イオン選択性膜を構成する導電性層が被検物質のイオン活量のみに対応する電位レスポンスを生じるべきであり、これ以外の電位レスポンスを生じてはならない点である。

最もしくない電位レスポンスを生じる典型的な例は、ショートによる不正電位の発生である。すなわち、上述の電極フィルムに、試料液体お

$Cl^-$ 、 $HCO_3^-$ などの無機イオン濃度の測定は臨床医学的に重要であり、そのためには式法のイオン選択性膜を用いる方法が既に実施されている。

これらはいずれも針状の電極を生体液中に改質して測定する形式のものであり、電極の保守、洗净、コンディショニング、封管、破損などの点で苦渋が危険であり、電極ヘッドを毎回カッブ中の被検試料液に充分に改質する必要があるので、数回以上もの試料液を必要とする。かかる不便を解消するために、電極をフィルム状のドライタイプにして被検試料液をその上に点滴する形式の電極フィルムが特開昭52-142584号及び本国特許第4,053,381号に暗示されている。このイオン選択性電極フィルムは、絶縁性フィルムの上に金属層、金属層の金属と同種の金属の水不溶性塩層、水不溶性塩と共通の陰イオンをもつ水溶性塩を浴解含有する親水性ペイントマトリックスから成る乾燥させた電解質層とイオン選択性層をこの順に成

- 4 -

上記参照液体をそれぞれ点滴した場合、点滴された液滴は、各電極フィルムのイオン選択性膜(又は保護層が設けられている場合には、保護層)の表面に広がる傾向がある。広がつた液は、電極フィルムの端縁(エッジ)から流れ下り、この液下液は該電極の種々の構成層をショートしてしまう。そのため、ショートによる不正電位が発生し、あるいは、ショートにより電位がゼロになり、出つた電位差計の読みを与えることとなる。従つて、試料液体又は標準液体によるこのようなショートが起らぬないようにすることは、電極フィルムにとつて必須のことであつた。

特開昭52-142584には、電極フィルムのイオン選択性膜だけを露出し、その他の部分には水が長時間しない様に、プラスチック製のブリッジフォーム又は接着剤のストリップ等を設けて各層間のショートを防ぐ方法が提案されている。しかし、これらの方針においては、電極フィルム1個毎に加工を施す必要があるので、多くの入手を要し、その上、加工が困難で

特開昭58-156848 (3)

あるため完全にアンチショートすることが難かしいことがわかつた。

また、米国特許第4,053,381号には、導電性金属を2個並べて一对とし、その上に、該導電性金属それぞれに対してではなく一对のものに共通に成層された、水不溶性塩、電解質層およびイオン選択性の三層からなる構成のイオン選択性フィルムが記載されている。しかしながら、本米国特許に開示のイオン活性剤固定器具においては、そこに開示の方法によつて製造される限り必然的にエッジが生じており、また、電極として機能する各層のエッジがこのように露出した状態のフィルム状電極がフレームに固定された構造になつてゐるので、被体液同士が接触してショートしたり、あるいは被体液そのものが電極フィルムの端縁を流れ下つて電極成層をショートする不都合を防ぐため、点着された被体液が点着場所から離まない場所へと広がらないように、特殊のフレームを設けなければならない。

- 7 -

な限り近づけて配列することが望ましい。このような要請は、被検物質のイオン活性にもとづく電位レスポンス以外の不正なレスポンスを発生すべきイオン選択性にとつては、一のイオン選択性の導電性層が他のイオン選択性の導電性層と導通を生じる危険を増加させる以外の何ものでもない。従つて、従来技術においてこのような要請を実現することは不可能と考えられていた。

唯一の例外は、米国特許第4,053,381号に記載されている如き、単一の要素(single element)として一たん必要をすべてを支持体上に構成したのち、切り込み(groove)をいれて金属性層の電気的分離を図り、電極対として電位差測定に使用する構造である。ここでは切り込みをいれるだけで金属性層が電気的に分離されるから、確かにイオン選択性をコンパクトにまとめるためには有利である。しかしながら、イオン選択性を構成する全層が設けられた後に切るという操作を伴うので、問題となる金属性

本発明者らは、公知技術におけるそのような欠点を解消するものとして、導電性層をイオン選択性層で被覆することにより、特別のアンチショーティング手段をほどこす必要がないことを見出し、先にこのような発明について特許出願を行なつた。

このようなショート対策にもいやまして重要なのは、イオン選択性層を構成する導電性層が参照電極と連通してはならないという点である。そのためには、珠に電極を一对として用いる示差型電極においては電極間の間隔をできるだけ近くすれば連通の機会はなくなり、被体液の安全性は高くなるのであるが、そうするとイオン流が電位差を生じさせる界面を形成するまでの時間が長くなり、測定の迅速化が求めない。ところが一方ではイオン選択性層をよりコンパクト化しようとする要請がある。特に示差型電極として一对の電極フィルムを使用したい場合、あるいは、多項目を同時に検査したい場合には、コンパクト化のために各イオン選択性層を可能

- 8 -

層を始め電極構成層が切り込み部分において露出されたエッジをもつことになる。露出された金属性層が滴下する被体液によつてショートし不正確を生じるおそれがあることは前記した通りである。それ故、同米国特許においては前述の如く複雑なアンチショーティング手段を講じることが必須とされている。同米国特許にはさらに、支持体及び金属性層以外の電極構成層(イオン活性層、電解質層及び並列の水不溶性塩層からなる三層)がそれぞれ連続の層として設けられ、金属性層のみが相互に離間して電気的絶縁を達成している連続型単極(continuous single electrode)が記載されているが、この単極も金属性層のエッジが露出していることに変わりなく、他のアンチショーティングを行わなければならぬ。

従つて、本発明の目的は前記公知技術の欠点を解消するイオン選択性を提供することである。

本発明の目的は、また、より正確な電位応答

を可能にするイオン選択層を提供することであり、アンチショーティング対策を講じる必要のないイオン選択層を提供することにある。

本発明の目的はさらに、極めて簡単な方法により、しかも低成本で新しいタイプのイオン選択層を製造することができる方法を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は非常にコンパクトな形状に設計することができるイオン選択層アセンブリを提供することにある。

本発明のイオン選択層は、支持体の上に導電性層およびイオン選択層を順次積層してなり、  
 (1) 该導電性層が少くとも一つの溝をもつてお  
 いてそれであり、かつ、少くともその一方に  
 支持体材料がイオン選択層を接觸したときに定  
 位を示す曲線を形成しており、  
 (2) 该導電性層の少くともブリッジ実行部に相  
 当する表面が該イオン選択層で被覆されてい  
 る。  
 ことを特徴とする。

-11-

支持体上に設けた後、イオン選択層を設ける前の段階で溝を形成し、既にイオン選択層で被覆するという工程を採用することにより、従来のイオン選択層と異なつて再形成時の切り込み操作に伴う層の露出エッジが形成されないことがある。

以上の特徴を第1図を参照してさらに詳細に説明する。第1図は、本発明のイオン選択層のうち最も基本的な層構成をもつものを示す。導電性層11は支持体19上に位置し、符号110で示される溝をもつていて、溝110は導電性層11が支持体19上に設けられた後、かつ、その上に位置するイオン選択層14が設けられる前に鋸利なナイフ等で導電性層11の表面を鋸歯等の切り込みを生じる操作によつて形成される。この溝110はもつら導電性層11に絶縁部分を形成させるためである。従つて、導電性層11が溝110によつてへだてられた状態をもたらせば充分であるが、絶縁層の安全性を高めるためには、支持体19の一

本発明において、「イオン選択層」とは半導体もしくは半電導体と呼ばれるものを意味する。

本発明においては、溝を設けることによつて導電性層の絶縁が達成されている点に第一の特徴がある。この時は、導電性層を電気的に絶縁する目的のために設けられるものであるから、その目的が達成される限り、いかなる形状をとるかは問わない。しかしながら、依頼の如く最も一般的には鋸歯操作によつて設けられるので、通常は第1図に示すようなV型の形状(符号110)をとる。

形成された溝によつて導電性層は互いにへだてられるが、少くともその一方は、被体材料がイオン選択層の歴外層に位置するイオン選択層と接觸したときに定位を示すに充分な面積をもつていなければならぬ。この面積は電気的接続端子として機能すべく導電性層の一部が露出した状態にあるときは、その接続端子部分が設けられる側に確保されるのが望ましい。

本発明における第二の特徴は、導電性層を支

-12-

部を長く程度まで切り込みをいれることが好ましい。導電性層が極めて薄い膜であることを考慮すると、導電性層のみに溝を形成することは非常に厳密な操作上のコントロールを要することを意味し、むしろこのようない溝形成は困難である。

溝の深さ、すなわち、切り込みの深さは、上記の如く導電性層が非常に薄い膜であること、被体をより完全にするために引きつづきイオン選択層の並布を行なうことによる、支持体の平面性を実質的に損なわない程度に深くすることが望ましい。溝の深さは、具体的には支持体や金属層の膜厚、それらの材料などによつても異なるが、一つの目安として、導電性層の厚さの10倍以上であるが、数ミクロン以上であることが望ましい。例えば、導電性層11の膜厚が5000Åであるとすると、切り込みの深さは5~50ミクロン程度とするのが最も好ましい。溝の巾、すなわち、切り込みの巾は、導電性層の絶縁が実現される限りどんなに狭くてもよい

特開昭58-156848 (5)

が、その後の測定操作中に想定されうる通過を考慮すると、少くとも1ミクロン以上、好ましくは10μ～1mmであることが望ましい。

溝を設ける位置は目的とするイオン選択電極の形状(例えば、単電極であるか、示差型電極であるか等)により、あるいは絶縁機能の他に併述する如き他の効果を付加するかどうか等によつて決まるが、少くともへだてられた導電性層の一方に相当する側のイオン選択電極が本体試料と相接して定電位を生じる表面層をもつような位置でなければならない。そして、そのような表面層が確保されている側に接続端子として機能する導電性層の露出部分(符号52で示されている)が設けられる。もつとも、針状ブローブ等で穿さくする手段により導電性層との電気的接続を図ることができるならば、もちろん導電性層を一部露出する必要はなく、溝を設ける位置は任意である。

導電性層11が溝110によつて離間された後、その上にイオン選択層14が塗布される。

-15-

しい。イオン選択層や保護層はそれ自身電気的に絶縁性であるので実質上全ての面を複うことにより、切り込みによつて離てられている二つの金属層間の絶縁は更に確実なものとなる。しかし、切り口の全表面を完全に複う必要はなく、電位測定上問題のない程度の絶縁が実現できるようにはねわれていればよい場合のあることは勿論である。

第1凹に示すイオン選択電極(単電極)は、第2凹に示すように切り込みを符号110A及び110Bで示す2箇所に左右対称となるように設け、同様にイオン選択層14で被覆した後、×-×線で切削して作ることもできる。このような方法によれば、単に二つの切り込みを設けるだけで、同時に2個の単電極を得ることができる。無駄を省いて工程を単純化できるのみならず、さらに多くべきは電気化学的に導電性の単電極を得ることができる点である。イオン估量の測定においては一对の電極を用いて位置を試み取る測定方法がより実用的であり、広く行

イオン選択層14は、符号52で示す接続端子部分以外の導電性層11を複することになるが、同時に溝110もイオン選択層14で被覆される。こうして、溝110により物理的に離間されて絶縁を達成している導電性層11はさらに導電性のイオン選択層14によつて被覆の程度をより高めているのである。また、イオン選択層として機能する部分で最もショートを起しやすい場所であるブリッジが架けられる場所では、溝110とこれを被覆しているイオン選択層14により導電性層11が熱エッジ化されており、第1凹に面して石側端部へ万一液体試料が拡がり、導電性層11へ向かつて沈下するとしても、定電位を生じるよう機能するイオン選択電極部分とは溝110によつて被覆されているので、本発明のイオン選択電極にあつてはショートを生じる余地がない。

イオン選択層は、切り込みの断面及び支持体中に形成された切り込みの底面など実質的に全ての露出表面を這うように形成することが至ま

-16-

われているが、その場合、両電極が相互に全く同一の電気化学的特性をもつのが理想的である。しかしながら、電極は長尺物を裁断して使用する場合を含め、通常それぞれ個別に製造された後、二個組としてプラスチックフレーム等に組込まれ、現実の使用に供される。このように各別に製造された二個の電極同士が全く同一の特性をもつということは、実際問題としては不可能に近い。

ところが、上記の方法によれば、極めて簡単に導電性の尾端を同時に持つことができるるのである。

第3凹には、このような方法を更に進めて共通支持体19上に溝110で導電性金属層11が左右対称にへだてられて絶縁を実現し、さらに該金属の水不溶性塩の層12並びにイオン選択層14で被覆された状態のイオン選択電極を示す。このイオン選択電極は外観上1個の単電極に見えるが、溝110によつてさらには、電気抵抗の高い金属塩層12及びイオン選択層14の被覆によつて導電性層11は完全な絶縁を達

成しているので一对の示差型電極を構成している。この電極においては、共通支持体の上に各構成層が同一の条件、同一の操作で設けられるものであり、単に切りこみをいれて層110を形成することによってのみ二層の電極としての機能がもたらされているから、その電気化学的等価性は完璧である。

第3図に示す電極は、共通支持体19の上に、まず導電性金属(銀)層111を蒸着、メッシュ等の手段により取り除き、次いで金属層111の表面に切りこみをいれて、層110を形成した後、酸化ハロゲン化処理を行なつてハロゲン化銀層121を形成し、その全体及び層110をイオン選択性層14で被覆したものである。銀層111の両端は電気接続端子として一部露出しているが、これは酸化・ハロゲン化処理の際に當てに延いマスクを行なうことによつて実現できる。

本発明においては、上述の如く導電性層の間に、これと並んでイオン選択性層によつて遮断の完全を期すものであるが、第3図

に示す様に從つて酸化・ハロゲン化処理を行なつたとき、意外にも、先に形成された層110の開口断面がさらに拡大されることが確認された。同時に層110が形成された際、その切り口に残された金属くずが酸化・ハロゲン化処理の過程で取り除かれてしまうことも確認された。これは、酸化・ハロゲン化が表面から開始され次第に内部へ進行していくことによる。又第3図(回)に拡大して示すように、ハロゲン化銀層121は層110の切り口に相当する銀層111のエッジを削りようように形成される。

さらにその上にイオン選択性層14が塗敷されるから、電気接続が完全となるばかりでなく、このような構成が同時にショート対策にもなつている。

導電性層の組合は、单一の層による組合で十分であるが、より完全を期すならば、二以上の複数の層によつてもよい。また、最も導通の危険の高い導電性層の外、イオン流の方向と反対側(すなわち外向き)に塗がつて保護より

流下する液がショートを生じるおそれも若干ながら考えられるので、さらに、当該他端に一又は複数の層を形成することもできる。その代表的な例を第4図に示す。

第5図及び第6図は、第4図に示す複数の層を形成したイオン選択性電極を、それぞれ矢印X及びYの方向から見た断面である。これらの図面からわかるように、本発明のイオン選択性電極においては、互いに組合されている導電性層11は、どの端物にも露出部分をもつてない。従つて、本発明によるイオン選択性電極は外端上導電性でありながら示差型電極としての機能をそなえ、かつ、ショートが生じるどのような機会も排除しているものである。このような構成をもつ本発明のイオン選択性電極は、公知技術におけるようなアンチショーティング手段を全く必要としない。

本発明によるイオン選択性電極を構成する物質としては、この分野において公知の電極に使用されているものと同じ物質を使用することがで

きる。

まず、本発明のイオン選択性電極の導電性金属としては前記の特許明細書等に開示されている公知の電極に用いられている導電性金属を用いることができる。好ましい導電性金属の例としては、銀、白金、パラジウム、金、ニッケル、銅、アルミニウム、インジウムがある。導電性金属酸化物としては、Per Kofstad著「Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides」(New York, Wiley-Interscience, 1972年発行)等に記載の導電性金属酸化物があり、具体例としては、酸化鉛( $\text{SnO}_2$ )、酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化イリジウム( $\text{IrO}_2$ )、酸化カドミウム( $\text{CdO}$ )、酸化タリウム( $\text{Te}_2\text{O}_5$ )、酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、酸化鉛( $\text{PbO}_2$ ;  $\text{PbO}$ )、酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )、酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、酸化ベリリウム( $\text{BeO}$ )、酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )、

特開昭58-156848 (7)

酸化モリブデン ( $MoO_3$ )、酸化錫と酸化アンチモンの混合物、酸化錫と酸化インジウムの混合物がある。好ましい導電性金属酸化物としては、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化錫と酸化アンチモンの混合物、酸化錫と酸化インジウムの混合物がある。

導電の形成には従来公知の方法を適用する事が出来る。即ち例えは、塗を蒸着する方法、塗解メソキによる方法、写真材料に使用されている様なハロゲン化銀-水性保護コロイド乳化物層を設けて、全面または面様次直沈-焼成を行い、例えは、ゼラチンを含む金属銀層を形成する方法、導電性金属銀または導電性金属酸化物粉末をペインダーとともに分散させて支持体の上に藍布等の公知の方法により直沈に於て、焼成を除去して焼成させるか、ペインダーを組合または組合させて焼成させ、導電性金属層または導電性金属酸化物層を設ける方法がある。

ペインダーを用いる場合には、後に取るイオン選択性のペインダーと同じペインダーまた

は類似の導電性ペインダーが好ましい。

ペインダーおよび溶媒は公知のもの、例えは、前記の乾燥藍層に用いられているペインダーのほか、塗料用のペインダーや着色剤のなかから適宜に選択して用いることができる。ペインダーの例としてはゼラチン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、アルコール可溶性ポリアミド、セルロースジアテート、セルローストリニアセテート、ポリビニルクロリド、塗装化ポリエチレン、塗装化ポリブロビレン、ポリスチレン等がある。

これら導電性層は、支持体上に設置されるものであるが、天候換に生産するためには、特開昭56-108979に記載するような方法で、支持体上にストライプ状、もしくは、目的、用途に応じたバターン状に形成すると好都合である。

導電性層を、漆、フィルム、支持体上の導電層として使用する時は、一般に約50μmから約500μmの範囲の厚さであることが好ましい。

本発明のイオン選択性層に用いられる支持体は、電極の他の部分を支持することができ、電気絶縁性で電気的に不活性な性質をもつ材料から構成できるものであれば、その材料には特別の制限はなく、広く公知の材料から選択して用いることができる。好ましいのは、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン等の導電性ポリマーから構成したものである。支持体は、一般に約0.05ないし0.5mmの厚さに形成するのが望ましい。

導電性金属の上に設けられる水不溶性塩の層も、従来公知の方法で設ける事が出来る。例えは、塩を真空蒸着する方法、金属層を  $K_2Cr_2O_7$  -  $H_2X$  溶液或いは  $K_2[Fe(CN)_6]$  -  $NaOH$  -  $KX$  溶液 ( $X$  : ハロゲン、例、塩素、臭素、フッ素) で処理して金属をハロゲン化物に変える方法、不溶性塩-水性保護コロイド乳化物を藍布する方法等がある。このうち、金属を  $K_2Cr_2O_7$  -  $H_2X$  溶液で処理したものが安定性の点で最もす

ぐれてい。

金属層を酸化・ハロゲン化処理によってハロゲン化金属に変換すると、前記の如く、切り込みによつて形成した隙が平均して約2倍の開口幅に拡大される。また、切り込みの隙に万一生じることがある切りくずは、処理の過程で焼かれてしまい、平滑な処理面を得ることができる。これは、酸化・ハロゲン化が層の表面から内部へ向かつて進行すること、処理が進むにつれて形成されるハロゲン化金属層に切りくずが層次とりこまれて連続した層の一部になつてしまうこと、等によるものと思われる。

水不溶性金属塩層の厚さは一般に50μm～100μm、好ましくは50μm～1μmである。

導電性金属層が銀層である場合、銀層の一部を電気絶縁層として機能させるために、表面近傍をハロゲン化金属に変換させない方法として、公知のレジストを藍布してマスクする方法、「Research Disclosure」誌#19445(1980年6月号)に開示されているアルカリ

て除去できるレジストを塗布してマスクする方法、特開昭56-33537に開示されているニッケルまたはクロムの厚さ5nmないし20nmの蒸着薄膜を設けてマスクする方法、バラジウムの厚さ1.5nmないし15nmの蒸着薄膜またはインジウムの3nmないし20nmの蒸着薄膜を設けてマスクする方法、被膜耐薬性を有する、例えば、フロンマスク(古膜差葉)等を用いてマスクする方法等を適用することができる。

水不溶性塩の層の上に必要に応じて取扱られる電解質層も従来公知の方法で取扱うことが出来る。電解質層の形成については、特開昭52-142584号、米国特許第4,214,968号および特開昭55-92379号明細書記載の技術を用いることが出来る。

イオン選択層は、特定のイオンを選択することができ、好ましくは、塩漬液又は被膜液と接触する以前の乾燥状態において電気絕縁性であればよい。「特定のイオンを選択することができる」

-27-

ある。イオンキャリヤーとしてはパリノマイシン、環式ポリエーテル、テトララクトン、マクロリドアクチン、エンニナチエン群、モネンシン類、グラミシジン類、ノナクチエン群、テトラフェニルポレート、環式ポリベブチド等がある。

イオンキャリヤー溶媒としてはプロモフエニルフェニルエーテル、3-メトキシフェニルフェニルエーテル、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジオクチルフェニルホスフエート、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、オクチルジフェニルホスフエート、トリトリルホスフエート、ジブチルセバケート等がある。

疎水性有機ペインダーとしては再燃を形成し得る疎水性の天然又は合成高分子、例えば、セルロースエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニルデン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカルボネート、塩化ビニル、酢酸ビニルコポリマー等がある。

-29-

きる」とは、特定のイオンのみを選択的に通過または遮断する場合のみならず、特定のイオンが測定に充分な時間差をもつて他の測定対象外の物質から選択され得る場合も含む。又、イオン選択層に用いる物質によつては、イオン交換を経じて液中のイオン活性変化に対応するボテンシオメトリカルなレスポンスを測定し、結果的に特定イオンを選択したと同様の性能を発現する場合も、本発明では「特定のイオンを選択することができる」という。

本発明のイオン選択電極は液体膜および必要に応じて用いられる参照液体とともに水性液体であるので、イオン選択層は水不溶性でなければならない。イオン選択層は水不溶性であれば親水性でも疎水性でもよいが、好ましくは疎水性である。

イオン選択層として最も典型的なものは、イオンキャリヤー、イオンキャリヤー溶媒および疎水性有機ペインダー(または、疎水性有機ペインダーからなるマトリクス)からなるもので

-28-

イオンキャリヤー、イオンキャリヤー溶媒、疎水性有機ペインダー、およびそれらからなるイオン選択層は、特開昭52-142584、米国特許第4,053,81号、同第4,171,246号、同第4,214,968号各明細書および「Research Disclosure」誌(文庫16113(1977年9月号))に記載の物質および技術を用いることができる。

イオン選択層の材料として、イオン交換樹脂を使用することもできる。イオン交換樹脂を用いる場合には、イオン交換により、イオン含有浴液中のイオン活性変化により生じた電位差を測定することになる。

イオン交換樹脂は、カチオン性、アニオン性のいずれであつてもよい。本発明に使用しうる適当なイオン交換樹脂及びこれらを用いるイオン選択層の形成は、特開昭48-82897(特公昭52-47717)に詳述されている。

また、イオン選択層については、測定するイオンが、 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $HCO_3^-$ の

-274-

-30-

場合には必須なものであるが、測定するイオンが  $C_6^{+}$  であり、電極が金板層として成らなり、水不溶性金属塗層として塩化銀からなる構成をとる場合には、イオン選択層は不要である。その代りとして、セルロースエステル（例えば、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートブロビオネット、加水分解されたセルロースアセテートブチレート等やそれらの混合エステル）などの特開昭55-89741に記載の物質；特開昭53-72622や同54-1384に記載のラテックス等から形成される層を、被検イオン透過性の保護層として取けてよい。

導電性金属または金属塗化物の上に取けるイオン選択層は、従来公知の方法で取れることができる。例えば、イオンキャリヤーを溶液に溶解させたものをペインダー溶液中に塗布、乾燥させる。イオンキャリヤー濃度は、一般に0.05g～1.0g/m<sup>2</sup>、イオン選択層の厚さは、約3μm～約125μm、好ましくは5μm～50μm

-31-

号（米国特許第4,148,936に對応）、特開昭55-64759号などに記載されている。

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムに厚さ約800nmの銀を蒸着し、幅32mm、長さ10cmに切り長さ方向に中心線に沿つてカッター（NTカッターA-300型 日本転写紙K.K.）でフィルムを切り離すことなくフィルム表面の±中央に1本の切り傷（スクラッチ）を入れた。テスターによる電気絶縁試験は完全な絶縁を示した。次いで、この銀蒸着PETフィルムの長さ方向の両端に幅5mmで液状マスク剤を塗布乾燥し、塩酸（36%）5g、重クロム酸カリウム7g及び水1ℓからなる水溶液で35℃にて60秒間処理（ハロゲン化処理）して銀層の表面およびその近傍を塩化銀に変化させたのち、水洗乾燥した。

-33-

である。

本発明のイオン選択電極を用いるイオン活量の測定は、電位差測定に要求される液一液間のイオン移動を生じさせ、かつ、促進させるためのプリッジを、液によつてへだてられた二個の電極間に接続して放け、各電極（具体的には、イオン選択層あるいは保護層）上に被検液及び参照液を同時に滴下してイオン活量に応じた電位変化を電位差計で読みとることにより行われる。

上記、プリッジの素材としても公知の材料を適用することができ、例えば、ポーラスベーパー（紡糸・吸収紙）、ペインダー、メンブランフィルター、コットン材料（綿布）、塗料等とポリカーボネット又はポリアミドとの混合物の如き多孔性物質で形成される。プリッジの好ましい例及びその取付け方は、特開昭52-142584号（米国特許第4,053,381、4,214,968及び4,171,246に對応）、同55-59326号、同55-71942号、同55-20499

-32-

顕微鏡による観察では、ハロゲン化処理の後に切り口の凹がりが見られ、電気絶縁性がより向上することが判明した。

#### 実施例2

実施例1に示す銀面の引つかきの方法は、以下に示すようにPETフィルムを一定の速度で放送することにより、連続的に行なうことができた。

実施例1と同様な銀蒸着PETフィルム（幅32mm×長さ2m）を6m/minの速さで銀蒸着フィルムの長手方向に送りながら、カッターナイフをあてて銀蒸着PETフィルムの長手方向に電気的絶縁が得られるまでの深さの切傷を設けた。切り口の深さはおよそ1～50μmの範囲であつた。

実施例1と同様のハロゲン化処理によりスクラッチされたフィルム状のA g/A g C<sub>6</sub>電極が付られ、テスターによる電気絶縁試験は、完全な絶縁が達成されることを示した。

#### 実施例3

特開昭58-156848 (10)

ハロゲン化処理した後、塩化銀層の上からカッターナイフをあてて切りこんだばかりは、実施例2と同様にしてスクラッチされたフィルム状  $A g / A g C l$  電極を得た。ハロゲン化処理後切りこみ処理（スクラッチング）した場合にも実施例2と同様に電気的絶縁の完全な電極が得られた。

実施例1～3では切りこみ（スクラッチ）の本数は1本であるが、その数は必要により2～3本に増やすことができ、スクラッチの数を増やした場合には、電気絶縁性が完璧であることが判明した。

実施例4

実施例2で得られた  $A g / A g C l$  電極の  $A g C l$  層および切りこみ部分の実測上全面にわたつて  $10\text{ wt\%}$  多酢酸セルロース（アセチル化度39.4% Eastman Chemicals社製）及びポリエチレンクリコール（平均分子量400） $5\text{ wt\%}$  を含むアセトン溶液を塗布し、乾燥膜厚  $3\text{ }\mu\text{m}$  の保護膜を設けた。切りこみ部分の近

-35-

特開昭56-92887に記載のラテックス（ステレン-ブチルアクリレート-アクリル酸-ヒドロキシメチルアクリルアミド：50-42-2-6wt%）を用いる以外は、実施例4と同様にして乾燥膜厚で  $5\text{ }\mu\text{m}$  の保護膜を形成した。実施例4と同様の評価をしたところ、第2表に示す結果が得られた。

第2表

$C l^-$ イオン濃度	77 meq/l	102 meq/l	120 meq/l
電位 (mV)	6.0	-0.3	-3.9
$\sigma$	0.60	0.5	0.3

第2表から明らかなように、 $C l^-$ イオン濃度の対数と電位との間には再現性よく良好な直線関係が得られた。

実施例6

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体  
"VYNS"（重合比=90:10  
ユニオンカーバイド社製、以下同じ。）  
ジオクチルフタレート

0.9 g  
2.4 g

傍を拡大観察したところ、第3図に示す断面図の形状であることが判明した。

こうして得られた長尺電極を約6mm間隔に切断し、ペーパーブリッジ（特開昭56-112030）を用いてオリオンマイクロプロセッサーイオナライザーモデル901により電位の測定を行なつた。結果は第1表のようであつた。ここで標準液としてはVERSATOL（商品名 General Diagnostic社製、以下同じ。）を用い、電位は11回測定した場合の平均値である。

第1表

$C l^-$ イオン濃度	77 meq/l	102 meq/l	120 meq/l
電位 (mV)	5.7	-0.26	-4.1
$\sigma$	0.30	0.26	0.1 n=11回

$\sigma$ ：標準偏差（以下同じ）

第1表に示すように、 $C l^-$ イオン濃度の対数と電位との間に再現性よく良好な直線関係が得られた。

実施例5

-36-

バリノマイシン 0.044 g  
メチルエチルケトン（M E K） 5 g  
からなる溶液を、 $A g C l$  上に乾燥膜厚で  $30\text{ }\mu\text{m}$  に塗布し、カリウム選択膜とした以外は実施例2と同様にしてイオン選択電極を作つた。

実施例4と同様にしてペーパーブリッジ、あるいはカタツムリを用い方差法によりイオン選択電極の性能を評価した結果、第3表のようであつた。標準液としては、VERSATOLを用いた。

第3表

VERSATOL AA	VERSATOL	VERSATOL AA (+6mmol KCl)
-------------	----------	-----------------------------

$K^+$ 濃度 (meq/l)	3.1	4.6	9.1
電位 (mV)	-11.2	-0.1	15.2

$K^+$ 濃度の対数と電位との間には直線関係が得られ、その電位スローブは  $5.8:1\text{ mV}$  であつた。

実施例7

-37-

-276-

-38-

V Y N S	0.9 g
ジオクチルフタレート	2.4 g
M E K	5 g
メチルモノンシン	0.22 g

からなる浴液を塗布し、乾燥膜厚で25μmのナトリウムイオン選択性を形成した以外は、実施例2と同様にしてイオン選択性を得た。

$\text{Na}^+$ イオン濃度140 meq/lを標準液として用いるが差測定法では56mVの電位スロープが得られた。

#### 実施例 8

ポリ塩化ビニル	10 g
4-オクチルトリフルオロアセトフェノン	5 g
ジドデシルフタレート	10 g
トリオクチルプロピルアンモニウムクロリド	0.4 g

からなる浴液を塗布し $\text{CO}_2$ 用のイオン選択性を形成した以外は実施例2と同様にしてイオン選択性を作製した。実施例7と同様の方法で評価した結果、 $\text{CO}_2$ 濃度の対数と電位との間に直線関係が得られ、その電位スロープ

-39-

た。

#### 実施例 10

厚さ800μmの銀が蒸着された厚さ180μmのPETフィルムを32mm×200mmにきり、実施例1と同様に液状マスク剤を使用して、その端部を残し、実施例1の方法によりハロゲン化した。次いで、5%ポリビニルアルコール-0.2M KClを塗布し、乾燥膜厚で5μmの電解質層を設けた。その後、実施例1の方法により、スクラッチし電気絶縁を完全にした。さらにこの上に、実施例6に記載の組成をもつカリウムイオン選択性層を設けることにより、スクラッチ型電極を調製した。

実施例6と同様にして、上記電極の性能を評価したところ、実施例6と同様の結果が得られた。

上記カリウムイオン選択性層の代りに、実施例7、8及び9に示す組成をもつナトリウムイオン選択性層、 $\text{CO}_2$ 用イオン選択性層及びクロルイオン選択性層をそれぞれ設ける以外は、上記と

は27mVであつた。

#### 実施例 9

V Y N S	0.9 g
トリオクチルメチルアンモニウムクロライド	1.35 g
ジドデシルフタレート	0.03 g

M E K 5 g

からなる浴液を塗布し、乾燥膜厚で28μmのクロルイオン選択性層を形成した以外は実施例2と同様にしてイオン選択性を得た。プリッジとしてカタニン系を用いてVERSATOL(103 meq/l)を標準液とし、 $\text{Cl}^-$ イオン濃度が77 meq/l、120 meq/lの浴液を調定したところ、第4表に示す結果が得られた。

#### 第 4 表

##### 標準液

77 meq/l 103 meq/l 120 meq/l

電位(mV) 7.0 -0.1 -4.1

第4表から明らかのように、 $\text{Cl}^-$ 濃度の対数と電位との間に、良好な直線関係が得られ

-40-

同様の操作をくり返し、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{Cl}^-$ 用のスクラッチ型電極を調製した。各電極について実施例6と同じ方法でこれらの性能を評価したところ、同様の結果が得られた。

#### 実施例 11

実施例2におけるハロゲン化の工程を行なうことなく、スクラッチ後直接実施例7、8及び9に記載の組成をもつイオン選択性層を設け、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{CO}_2$ 及び $\text{Cl}^-$ 用スクラッチ型イオン選択性層をそれぞれ調製した。各電極の電位スロープは50～60mVの範囲であつた。

#### 実施例 12

前記実施例1～11においては、同時に一对の電極が得られるが、半電極以下に示すように作成することができた。実施例2のスクラッチングの後、第2図に示すように2本のスクラッチ110A及び110Bを入れた。このスクラッチングの後、イオン選択性層(あるいは保護層)を適用し、接続端子52A及び52Bを除く全表面を被覆する。次いで、スクラッチ

110A 及び 110B 間を  $\times$ — $\times$  に沿つて切り離すことにより、二つの半導体が得られる。

こうして得られた単電極の一方に  $C_6\Theta$  用の電極を対極とし(銀電極となる)、他方の単電極に実施例 6、7 及び 8 に記載の組成をもつ  $K^+$ 、 $Na^+$  及び  $CO_3^{2-}$  用イオン選択電極膜をそれぞれ選択してなる  $K^+$ 、 $Na^+$  及び  $CO_3^{2-}$  用イオン選択電極をそれぞれ上記標準電極と組合せることにより、直接用イオン選択電極器其を調整することができた。

### 实施例 1 3

1804mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに厚さ約500nmの銀を蒸着し、32mm×2mに切った。次いで、第4～6図に示すように、長手方向に巻繞して幅1mm間隔で3本のスクラッチ110C、110D及び110Eを入れた。さらに短方向に6mmと1mmの間隔でスクラッチ110Fを入れた後、接続端子として出能する端部分52を残して実施例2と同様にヘロゲン化処理を行なつた。

- 43 -

示すイオン選択性をそれぞれ矢印X及びYの  
方向からみた断面図である。

110	：耐	121	：ハロゲン化銀層
11	：導電性層	14	：イオン選択性層
111	：鍍層	19	：支持体
12	：水不溶性金属塗膜	52	：接続端子

以上

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

代理人 弁理士 妙 川 五 郎  
(ほか1名)

特圖號58-156848 (12)

A g / A g C l 電極上に、実施例 6～9 に記載の組成をもつイオン選択性又は実施例 4 及び 5 に記載の組成をもつ保護層をそれぞれ設けた。その後に、中央のスクラッチ 110 D の 1 mm 間隔のほど中央を切りぬすことにより、3 面がスクラッチにより電気的に施設された K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 及び Cl<sup>-</sup> 用の各イオン選択性を得ることが出来た。各電極の性能は、一面のみを施設したものと同等であった。

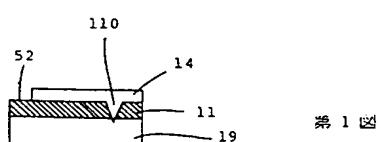
#### 4. 図面の簡単な説明

第1凹は、本発明のイオン選択電極の本体的な構造を示す断面図、第2凹は、×-×で切取して第1凹に示すイオン選択電極を同時に二個作る場合を表す断面図である。

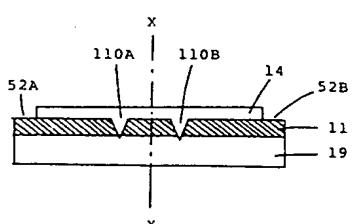
第3図(4)は、示差型として使用する本発明のイオン選択性電極の好ましい一態様を示す解説図であり、同(4)は、被検分の拡大図である。

第4図は、同じく示差型として使用する本発明のイオン選択性電極の更に好ましい一態様を示す斜面型であり、第5図及び第6図に第4図に

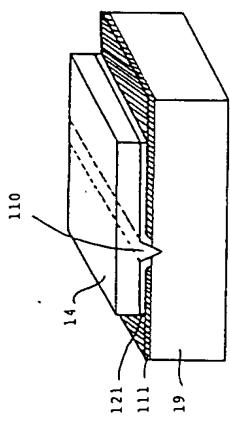
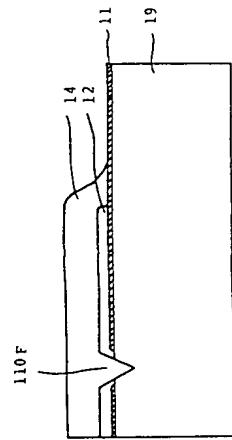
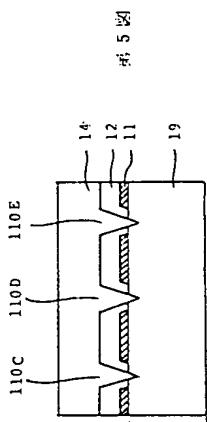
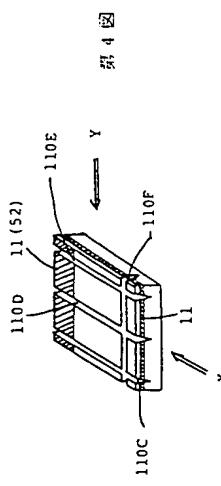
- 44 -



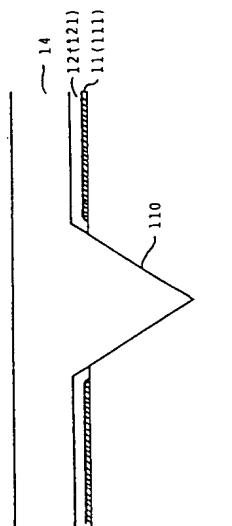
卷一



第 2 章



第3図 (d)



第3図 (e)

## 手続補正書

昭和57年6月25日

特許長官 若杉和夫 殿

## 1. 事件の表示

昭和57年特許願第040398号

## 2. 発明の名称

イオン選択電極及びその製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係: 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520) 富士写真フィルム株式会社

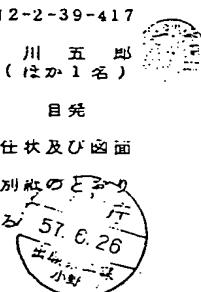
代表者 大西 賢

## 4. 代理人

住所 〒150 東京都渋谷区神宮前2-2-39-417

電話 (402) 9088

氏名 弁理士 (6334) 砂川五郎



(ほか1名)

## 5. 補正命令の日付

自発

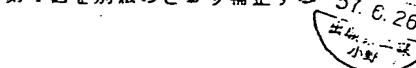
## 6. 補正の対象

要旨状及び図面

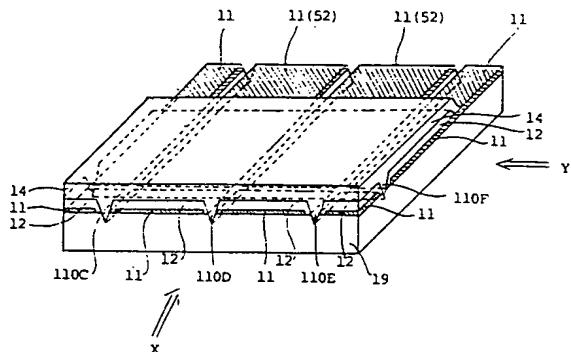
## 7. 補正の内容

(1) 別紙のとおり

(2) 第4図を別紙のとおり補正する



## 第4図



## 手続補正書(自発)

昭和58年6月14日

特許長官 若杉和夫 殿

## 1. 事件の表示

昭和57年特許願第040398号

## 2. 発明の名称

イオン選択電極及びその製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係: 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

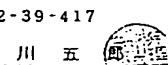
名称 (520) 富士写真フィルム株式会社

代表者 大西 賢

## 4. 代理人

住所 東京都渋谷区神宮前2-2-39-417

氏名 弁理士 (6334) 砂川五郎



## 5. 補正命令の日付

自発

## 6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」、「発明の詳細な説明」及び「図面の簡単な説明」の欄並びに図面

## 7. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2) 明細書4頁1行の「HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>」の後に「あるいはCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>」を挿入する。

(3) 同頁最下行の「させた」を「された」に訂正する。

(4) 同頁同行の「イオン選択膜層」を「イオン選択層」に訂正する。

(5) 同5頁11行の「HCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>」のあとに「あるいはCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>」を挿入する。

(6) 同6頁2行の「イオン選択膜」を「イオン選択層」に訂正する。

(7) 同頁15行の「プラスチック製」を「プラスチク製」に訂正する。

(8) 同頁16行の「ストリップス等」を「ストリップ等」に訂正する。

(9) 同7頁9行の「活量測定器具」を「選択電極フィルム」に訂正する。

(10) 同頁13行の「フィルム状電極が」の後に「イオン活量測定器具の」を挿入する。

(11) 同8頁16行の「一方では」を「一方」に訂正する。

(12) 同10頁3行の「ショートレ」を「ショートレ」に訂正する。

(13) 同11頁1行の「提供することで」を「提供することに」に訂正する。

(14) 同頁10行の「極アセンブリ」を「極対アセンブリ」に訂正する。

(15) 同12頁2行目の後に次の文を挿入する。

「具体的には第1図に示すような構造のイオン選択電極であり、絶対型電極としてあるいは示差型電極の一を構成する電極として使用されるものである。

本発明は、例えば第3図(1)に示すように支持体やイオン選択層が共通であるためその外観が単電極であるかの如く観察される電極をも含むが、この電極は一対のイオン選択電極としての理想的な機能を備えている新しいタイプの電極である。

本発明においては見かけ上単電極又は半電池でありながらイオン選択電極として機能するこのような電極を従来公知の単電極又は

- 3 -

実際には構の深さの上限は支持体の膜厚の $\frac{1}{2}$ 程度以下に設定するのが無難であろう。

さらに構の深さは導電性層の膜厚によつても左右される。」

(21) 同頁18行の「ミクロン」を「 $\mu m$ 」に訂正する。

(22) 同頁19行の「構の巾」を「構開口部の巾」に訂正する。

(23) 同頁同行の「切り込みの巾」を「切り込み開口部の巾」に訂正する。

(24) 同頁最下行の「狭くても」を「狭くても」に訂正する。

(25) 同15頁3行の「 $10\mu m$ 」を「 $10\mu m$ 」に訂正する。

(26) 同17頁下から4行の「等質」を「等価」に訂正する。

(27) 同18頁13行及び最下行の「11」のあとに「(111)」を挿入する。

(28) 同頁15行及び19行の「12」のあとに「(121)」を挿入する。

半電池と区別する便宜上「イオン選択電極対」からなる単一型(イオン選択)電極又は単に「単一型(イオン選択)電極」と呼ぶことがある。」

(16) 同頁12行の「形成された構によつて」を「導電性層は」の後に移動する。

(17) 同頁17行の「機能すべく」のあとに「、」を挿入する。

(18) 同13頁17行の「。」を「、」に訂正する。

(19) 同14頁15行の「数ミクロン」を「 $\mu m$ 」に訂正し、その後に「(約 $2\sim 3\mu m$ )」を挿入する。

(20) 同頁16行の「望ましい。」のあとに次の文を挿入する。

「構の深さの上限は支持体が破壊されたり切断されてしまうという状態が生じない程度までは許容することができる。従つて支持体が薄層であれば形成される構は浅くなり、厚い層であれば当然深くなつてもよいが、支持体表面が平面性を維持することが望ましいから、

- 4 -

(29) 同頁16行の「された状態の」のあとに「単一型」を挿入する。

(30) 同頁下から2行の「高い」のあとに「水不溶性」を挿入する。

(31) 同19頁の2行の「電極」を「単一型電極」に訂正する。

(32) 同頁5行の「電極」を「イオン選択電極」と訂正する。

(33) 同頁9行、10行及び14行の「111」を「11(111)」に訂正する。

(34) 同頁13行の「121」を「12(121)」に訂正する。

(35) 同頁14行の「銀層」を「導電性金層(銀)層」に訂正する。

(36) 同20頁3行の「開口断面」を「開口部断面」に訂正し、その後に「(第3図(1)において符号Wで示す部分)」を挿入する。

(37) 同頁10行の「121」を「12(121)」に訂正し、同行「銀層」11を「導電性金層(銀)層11(111)」に訂正する。

(33) 同21頁6行の「形成した」のあとに「单一型」を挿入する。

(34) 同頁10行の「どの端部」を「電極として機能するどの端部」に訂正する。

(40) 同頁11行の「よる」のあとに「单一型」を挿入する。

(41) 同頁17行のあとに次の文を挿入する。  
「第7図は、第4図に示す单一型電極と同じく複数の端を形成した示差測定用の单一型電極であるが、溝110をさらにイオン流の方向と反対側に接続端子部52をも離間するように設けた单一型電極の斜視図を示すものである。この单一型電極はその平面図を示す第8図から明らかなように、すべての辺縁部が溝110で包囲されており、どの端部も露出することがない。しかも接続端子部52は互いに最も遠く位置しており、ショートのおそれに対する万全の対策となつている。」

第9図は、第4図又は第7図に示す单一型電極と同じ層構成をとるものであるが、導電

- 7 -

のイオン選択電極についても同様に適用することができる。

その代表的なものを下記に示す。

(1) 支持体、導電性金属性(導電性金属酸化物層であつてもよい。以下同じ。)、導電性層に用いられた導電性金属の水不溶性塩の層及びイオン選択層をこの順に設けてなるイオン選択電極。

(2) (1)の層構成に加えて、上記水不溶性塩の層とイオン選択層との間にさらに電解質層を設けてなるイオン選択電極。।

(42) 同24頁9行の「クロリドン」を「ビロリドン」に訂正する。

(43) 同29頁最下行から2行の「塩化ビニル-酢酸ビニル」を「塩化ビニル-酢酸」に訂正する。

(44) 同30頁最下行の「 $HCO_3^-$ 」のあとに「又は $CO_3^{2-}$ 」を挿入する。

(45) 同33頁下から2行の「ハロゲン化」を「酸化・クロル化」に訂正する。

(46) 同34頁1行及び16行の「ハロゲン化」

性溝11を相互に離間するための溝110を3本(c,d,e)並列に形成した单一型電極の斜視図である。この单一型電極においては3本の溝110c, 110d, 及び110eに加え、これと直交するように図示の位置にさらに2つの溝110fが形成されて個々の単電極の絶縁が完全に達成されている。特に3つの溝の中央部に位置する溝110dは試料液によるショートのおそれに対する二重の隔壁となる。

第10図及び第11図は第9図に示す单一型電極をそれぞれ矢印X及びYの方向から見た場合の拡大断面図を示す。

以上第1図から第10図においては、本発明において最も基本的な層構成のイオン選択電極について、ショートを生ずるおそれのない電気化学的に等価なイオン選択電極を得るために必要な層の種々の態様をその設定位置、個数に焦点をあてて説明したが、以上の基本的な態様はさらに以下に説明する他の層構成

- 8 -

を「酸化・クロル化」に訂正する。

(47) 同35頁1行及び4行の「ハロゲン化」を「酸化・クロル化」に訂正する。

(48) 同36頁5行の「030」のあとに「=特開昭58-14050」を挿入する。

(49) 同頁13行及び17行の「濃度」を「活量」に訂正する。

(50) 同37頁5行の「同様にして」のあとに「実施例2の電極の上に」を挿入する。

(51) 同頁9行及び12行の「濃度」を「活量」に訂正する。

(52) 同38頁7行の「方差法」を「示差法」に訂正する。

(53) 同頁13行及び17行の「 $K^+$ 濃度」を「 $K^+$ 活量」に訂正する。

(54) 同39頁8行及び19行の「濃度」を「活量」に訂正する。

(55) 同40頁11行及び18行の「濃度」を「活量」に訂正する。

(56) 同41頁6行の「ハロゲン」を「酸化・ク

- 9 -

ル」に訂正する。

(57) 同42頁6行の「ハロゲン化」を「酸化・クロル化」に訂正する。

(58) 同頁14行の「単電極」のあとに「は」を挿入する。

(59) 同頁18行の「イオン選択」のあとに「層」を挿入する。

(60) 同43頁14～15行の「第4～6図」を「第9～11図」に訂正する。

(61) 同頁17行の「さらに」の前に「その際真中の」本は幅の中心に位置するように設けた。」を挿入する。

(62) 同頁最下行の「ハロゲン」を「酸化・クロル」に訂正する。

(63) 同44頁4行の「中央のスクラッチ110Dの1mm間隔」を「1mm間隔で設けた2本のスクラッチ110F」に訂正する。

(64) 同頁5行の「中央を」を「中央で」に訂正し、同行の「3面」を「3辺」に訂正する。

(65) 同頁7行の「イオン選択電極」のあとに「

対」を挿入する。

(66) 同頁8行の「一面のみを絶」を「一辺のみをスクラッチにより絶」に訂正する。

(67) 同頁最下行から5行及び2行の「イオン選択電極」の前に「単一型」を挿入する。

(68) 同45頁1行の「示す」のあとに「単一型」を挿入する。

(69) 同頁2行のあとに次の文を挿入する。  
 「第7図はイオン選択電極対からなる本発明の単一型電極の他の好ましい態様を示す斜視図であり、第8図はその平面図である。  
 第9図は同じく本発明による単一型電極の他の態様を示す斜視図であり、図中央印X及びY方向からみた断面図がそれぞれ第10図及び第11図である。  
 図中の主な符号は次のとおりである。」

(70) 図面を別紙のとおり補正し、第7図から第11図を追加する。

(71) 同37頁5行の「5μ」を「5μm」に訂正する。

- 11 -

(72) 同42頁14行の「単電極」のあとに「は」を挿入する。

- 12 -

## 特許請求の範囲

- (1) 支持体の上に導電性層およびイオン選択層を順次積層してなるイオン選択電極において、該導電性層が少くとも一つの溝を有しており、その溝の表面が該イオン選択層で被覆されていることを特徴とするイオン選択電極。
- (2) 前記導電性層の厚さの10倍以上の深さをもつてゐる特許請求の範囲(1)に記載のイオン選択電極。
- (3) 前記導電性層が、少くとも1μmの幅をもつてゐる特許請求の範囲(1)に記載のイオン選択電極。
- (4) 前記導電性層が、導電性金属の層及び導電性金属酸化物の層から選ばれる特許請求の範囲(1)に記載のイオン選択電極。
- (5) 前記導電性層と、前記イオン選択層との間に導電性層に用いられた導電性金属の水不溶性塩の層が設けられている特許請求の範囲(4)に記載のイオン選択電極。
- (6) 前記導電性層によつてへだてられた導電性層の双方が、定電位を示す面積を確保している特許

特開昭58-156848 (18)

請求の範囲(1)に記載のイオン選択電極。

(7) 導電性層が、銀の層であり、水不溶性塩の層がハロゲン化銀からなる特許請求の範囲(5)に記載のイオン選択電極。

(8) 支持体の上に、導電性層およびイオン選択層を順次積層してイオン選択電極を製造する方法において、導電性層を積層した後、イオン選択層を積層するに先立つて、少くとも一つの溝を形成することを特徴とするイオン選択電極の製造法。

(9) 前記溝が、導電性層の上に更に導電性金属の水不溶性塩の層を設けた後に形成される特許請求の範囲(8)に記載の製造法。

(10) 前記導電性層上に設けられた水不溶性塩の層の上に更に電解質層を設けた後に、前記溝を形成する特許請求の範囲(9)に記載の製造法。

(11) 前記溝が導電性層の厚さの少くとも10倍の深さをもつている特許請求の範囲(8), (9)又は(10)に記載の製造法。

- 2 -

而を酸化・ハロゲン化することにより銀層の上に形成される特許請求の範囲(15)に記載の製造法。

(12) 前記溝が、少くとも1μmの幅をもつている特許請求の範囲(8), (9)又は(10)に記載の製造法。

(13) 前記溝が、導電性層の上に形成され、且つその溝によつて相互にへだてられた少くとも一方の導電性層は、液体試料がイオン選択層と接触したときに定電位を示す面積を確保している特許請求の範囲(8), (9)又は(10)に記載の製造法。

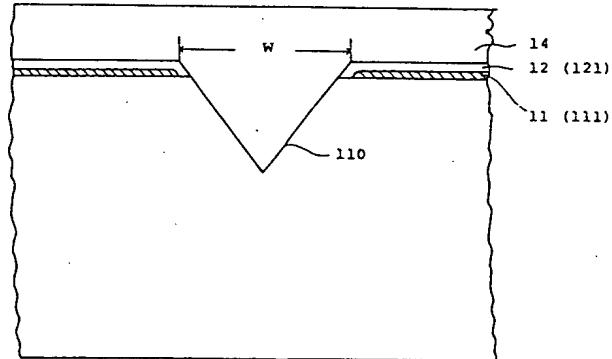
(14) 前記導電性層が、導電性金属の層及び導電性金属酸化物の層から選ばれる特許請求の範囲(8), (9)又は(10)に記載の製造法。

(15) 導電性層が、銀層であり、水不溶性塩の層がハロゲン化銀の層からなる特許請求の範囲(8)に記載の製造法。

(16) ハロゲン化銀の層が、銀層を酸化・ハロゲン化することにより形成される特許請求の範囲(15)に記載の製造法。

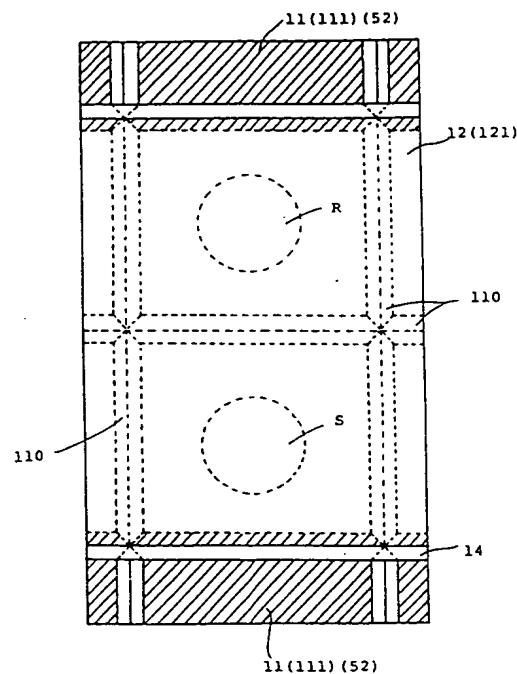
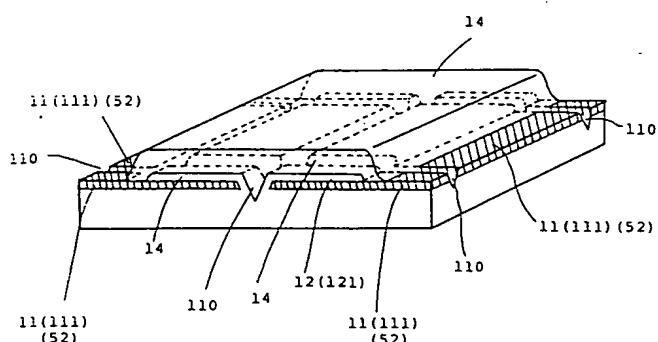
(17) ハロゲン化銀の層が、銀層を積層したのちに前記溝を形成し、しかるのちに銀層の表

- 3 -



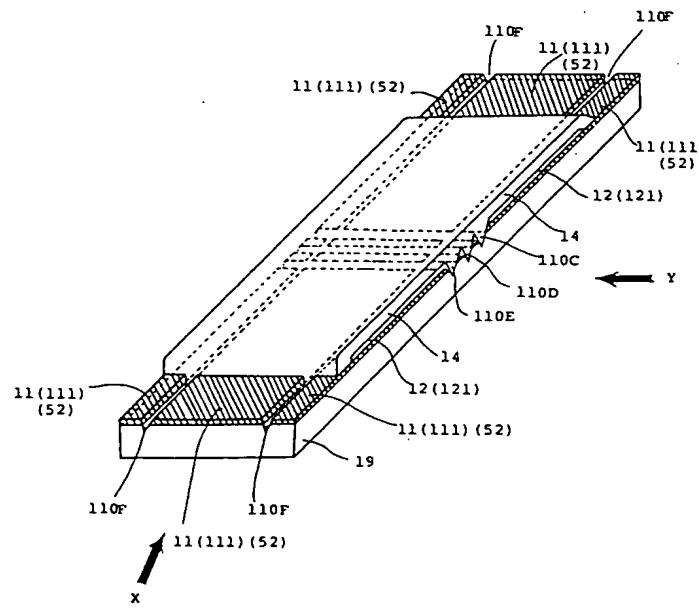
第3図(口)

特開昭58-156848 (19)



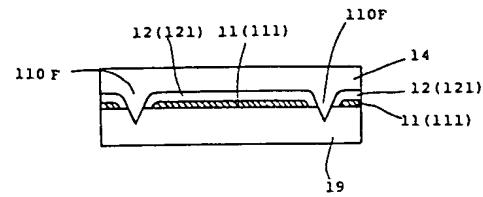
第 7 図

第 8 図

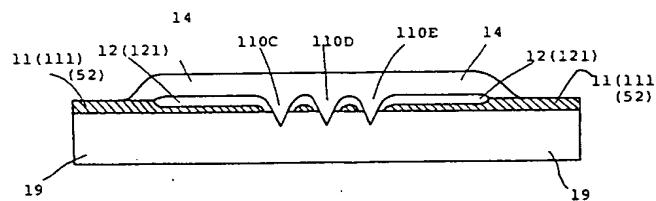


第 9 図

特開昭58-156848 (20)



第 10 図



第 11 図